УДК 537.9

ЭНЕРГИЯ И ОБЪЕМ РАСТВОРЕНИЯ ВОДОРОДА В ГЦК РЕШЕТКЕ АЛЮМИНИЯ

А.Г. Липницкий, О.В. Лопатина, И.П. Чернов

Томский политехнический университет
E-mail: loks@fnsm.tpu.edu.ru

Произведены первопринципные расчеты характеристик взаимодействия водорода с алюминием. Исследовано влияние перестройки атомной структуры на величину энергии и объема растворения водорода в металле. В рамках модели химической связи в металлах изучено влияние водорода на изменение электронной плотности в алюминии и проанализирован механизм возникновения избыточного объема, вносимого водородом в металл.

1. Введение

В связи с важностью описания механизмов изменения и прогнозирования свойств материалов в условиях взаимодействия с водородом [1–3] направлены усилия многих исследователей на изучение характеристик взаимодействия водорода с металлами.

Энергия растворения водорода является одной из основных характеристик такого взаимодействия, определяющая концентрацию примеси водорода при заданных внешних условиях и тем самым влияющая на все физические и механические свойства системы металл-водород. Избыточный объем, вносимый водородом в материал, представляет другую величину, с которой связаны многие практические важные явления. Избыточный объем приводит к дальнодействующим взаимодействиям между атомами водорода и направленной миграции водорода в поле упругих напряжений в разбавленных металл-водородных системах. Эти взаимодействия ответственны за скопление водорода в областях с растягивающими напряжениями и выделение гидридов в полях напряжений вблизи вершин трещин, снятию дальнодействующих полей дислокаций и увеличения их подвижности. Рассмотрение отмеченных и других явлений, связанных с энергией и объемом растворения водорода в материалах можно найти в книге [1] и обзорной ра-

боте [2]. В данной работе мы ограничиваемся изучением энергии и объема растворения одиночного атома водорода в ГЦК решетке алюминия на основе расчетов характеристик системы водород-алюминий из первых принципов.

Первопринципные методы играют большую роль в получении детальной информации об особенностях взаимодействия водорода с металлами в дополнение к результатам экспериментальных исследований. При этом большое число теоретических работ посвящено установлению особенностей взаимодействия одиночного атома водорода с металлической матрицей как основы для детального понимания многих физических эффектов, имеющих место в разбавленных металл-водородных системах [2]. Алюминий занимает особое место в этих исследованиях в качестве модельного ГЦК металла, достаточно простого для проведения расчетов с большим количеством атомов в расчетной ячейке и в тоже время имеющий широкие технологические приложения.

Цель данной работы: дать физическую интерпретацию возникновения избыточного объема создаваемого водородом, до сих пор не рассматривавшейся с привлечением первопринципных методов исследований, и рассмотреть зависимость между объемом и энергией растворения водорода в алюминии.

2. Метод расчета

Расчеты рассмотренных в работе характеристик взаимодействия водорода с ГЦК решеткой алюминия проводились «из первых принципов» в модели сверхъячейки. На рис. 1 показаны положения тетра- и октапор в ГЦК решетке, в центры которых помещались атомы водорода. Цифрами обозначены атомы алюминия, через которые проходит плоскость (111). Расчетная ячейка имела размеры $2a\times2a\times2a$ в направлениях [100], [010] и [001], где a – постоянная решетки, и включала 32 атома алюминия с одним атомом водорода в тетра- либо октапоре. Выбранный размер ячейки достаточен для вычисления энергии растворения водорода в ГЦК решетке алюминия с точностью 0,01 эВ в методе сверхъячейки [4].

Первопринципные вычисления выполнялись, в рамках теории функционала плотности (ТФП) [5] с применением метода псевдопотенциала [6] и пакета программ ABINIT [7]. Обменно-корреляционный функционал описывался в приближении локальной плотности [8] с параметризацией предложенной в работе [9]. Взаимодействие электронов с атомным ядром описывается псевдопотенциалом, имеющим форму Клеймана-Биландера [10]. Эта форма включает *s*- и *p*-нелокальность и основана на первопринципном полулокальном псевдопотенциале Хаманна [11]. Полная энергия рассчитывалась интегрированием по зоне Бриллюэна с использованием сетки точек 12×12×12, выбранной по схеме [12]. Заполнение электронных состояний Кона-Шема задавалось согласно схеме Ферми-Дирака с энергетическим параметром размытия поверхности Ферми 0,025 эВ. Псевдоволновые функции электронов задавились разложением по плоским волнам вплоть до энергии обрезания 700 эВ, что обеспечивало точность расчета энергии растворения водорода не хуже 0,01 эВ. Процедура самосогласованного расчета электронной плотности проводилась до достижения точности в расчете полной энергии расчетной ячейки $2{,}7\cdot10^{-5}$ эВ. Релаксация атомной структуры к минимуму конфигурационной энергии принималась достигнутой, если силы, действующие на каждый атом, не превышали $2{,}5\cdot10^{-3}$ эВ/Å. При этом абсолютное значение давления в системе не превышало 10^3 Па, что определяло равновесный объем сверхъячейки. В результате расчетов получен равновесный параметр решетки для ГЦК Al a=3,96 Å и объемный модуль всестороннего сжатия B=83,964 ГПа. Эти данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями a=4,05 Å, B=76,9 ГПа из работы [14] и с результатами теоретических расчетов [13] (a=3,99 Å и B=83,2 ГПа).

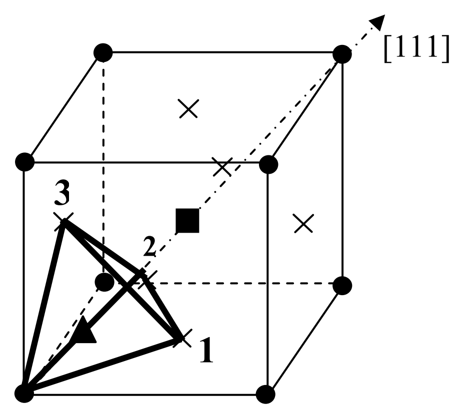


Рис. 1. *Расположение междоузлий в ГЦК решетке Al: ▲ – октаэдрическое и ■ – тетраэдрическое междоузлия, ● – атомы Al*

3. Результаты расчетов энергии и объема растворения водорода в алюминии

Энергия растворения примеси водорода в матрице алюминия рассчитывалась по формуле

$$\Delta E = E(\mathrm{Al}_{32}) + \frac{1}{2}E(\mathrm{H}_2) - E(\mathrm{Al}_{32}\mathrm{H}). \qquad (1)$$

Здесь $E(\mathrm{Al}_{32}\mathrm{H})$ – полная энергия релаксированной сверхъячейки с примесью водорода в тетра- либо октапоре, $E(\mathrm{Al}_{32})$ – полная энергия сверхъячейки без примеси водорода и $E(\mathrm{H}_2)$ – энергия двухатомной молекулы водорода, равная –30,88 эВ согласно нашим расчетам по изложенной выше методике. Формула (1) задает выигрыш в энергии при удалении атома водорода из молекулы и помещении его в междоузлие ГЦК решетки алюминия. Рассчитанные нами по этой формуле энергия растворения водорода в октаэдрическом междоузлии ΔE(O)=–0,53 эВ и в тетраэдрическом междоузлии

ΔE(T)=–0,46 эВ. Отрицательный знак энергии растворения указывает на термодинамическую нестабильность примеси водорода в ГЦК решетке алюминия в согласии с результатами недавних расчетов из первых принципов [4] и экспериментальными данными [15, 16]. При этом из наших расчетов следует, что атому водорода энергетически выгодно занимать тетрапору. Разница энергий водорода в октаэдрическом и тетраэдрическом междоузлиях равна 0,07 эВ, что хорошо согласуется с соответствующей величиной 0,13 эВ, полученной авторами работы [4]. Небольшое количественное расхождение можно объяснить использованием в работе [4] приближения сверхмягкого псевдопотенциала.

В результате растворения атома водорода в кристалле алюминия появляется избыточный объем, который в методе сверхъячейки определяется разницей объемов сверхъячеек с примесью водорода и в отсутствии примеси. При этом расчетная величина избыточного объема не зависит от выбора сверхъячейки, если она имеет достаточно большой размер. В работе [4] было установлено, что расчетная величина энергии растворения водорода практически не меняется (в пределах 0,01 эВ) для сверхъячеек с 32, 64 и 108 атомами алюминия. Это указывает на адекватность описания релаксацинных смещений атомов уже в сверхъячейке из 32 атомов алюминия. Поэтому мы проводили расчеты для сверхъячейки этого размера и, можно утверждать, что рассчитанные нами величины избыточных объемов 4,81 и 3,22 Å^3 для водорода в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях, соответственно, качественно правильно отражают изменения объема, вносимые водородом в алюминий. Для сравнения приведем величину избыточного объема 3,97 Å^3, которую вносит водород в октаэдрическом междоузлии алюминия, полученную авторами работы [17] из расчетов методом погруженного атома. Результаты других расчетов избыточного объема водорода в металлах из первых принципов нам не известны. Экспериментальные данные по избыточному объему водорода в алюминии также отсутствуют из-за его слабой растворимости в этом металле, что не позволяет провести измерения в рамках существующих экспериментальных методик [17]. Результаты наших расчетов качественно согласуются с экспериментально определенными избыточными объемами водорода в других металлах: 2,48 Å^3 (Ni), 2,78 Å^3 (Ti), 3,11 Å^3 (Zr) и 2,9 Å^3 (Fe) (данные взяты из работы [17]). Большее значение рассчитанной нами величины избыточного объема коррелирует с меньшей растворимостью водорода в алюминии в сравнении с перечисленными металлами.

Происхождение вносимого водородом избыточного объема с точки зрения химической связи в металлах можно понять из исследования изменений зарядовой электронной плотности, вызванных растворением водорода в металлах.

На рис. 2 изолиниями показана разность величин электронных плотностей в плоскости (111) в сверхъячейках с атомом водорода и без примеси водорода при идентичных положениях атомов алюминия в узлах ГЦК решетки. Цифрами обозначены три ближайшие к атому H (помещенного в тетрапору) атома Al, через которые проходит плоскость (111), показанная ранее на рис. 1. Таким образом, из рис. 2 видно, что вносимая электронная плотность резко возрастает с приближением к протону (контурные линии в этой области располагаются настолько близко, что сливаются в черное пятно; чтобы не загромождать рисунок этой деталью мы сочли за необходимость представить его белым пятном), что связано с экранировкой его положительного заряда. В то же время наблюдается увеличение электронной плотности также и в соседних междоузельных областях, не содержащих атом водорода. Аналогичное распределение вносимой водородом электронной плотности наблюдалось нами и в других плоскостях возле атома водорода, в том числе и для атома водорода в октаэдрическом междоузлии. Результаты соответствующих расчетов изменений электронной плотности здесь не приводятся из-за их качественного подобия результатам, представленным на рис. 2. Таким образом, характерной особенностью изменения электронной плотности, связанной с внесением атома водорода, является ее возрастание в междоузельных областях.

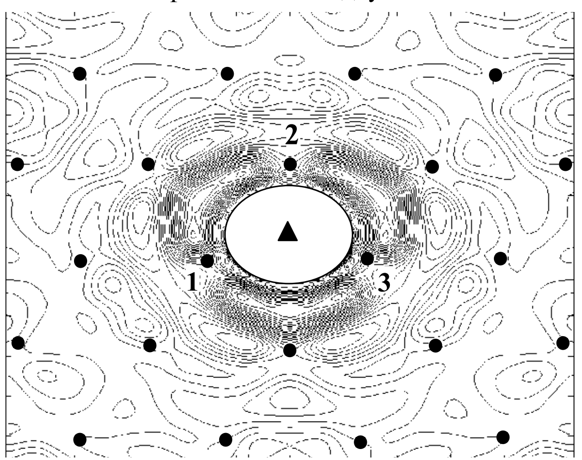


Рис. 2. *Разность зарядовых плотностей валентных электронов. Контуры плотности даны в единицах e/Ω с масштабом 0,001, где e – заряд электрона, а Ω – объем элементарной ячейки, а ●, ▲ – положение атомов Al и H соответственно*

Поведение электронной плотности в междоузельных областях составляет важный элемент установления равновесного объема металлов в рамках модели металлической связи, развитой на основе многочисленных расчетов электронной структуры [18]. Согласно этой модели выигрыш в зонной энергии электронов обуславливает стремление атомов металла к уменьшению расстояний между ними, что приводит к увеличению электронной плотности в междоузельных областях и возрастанию давления электронного газа, зажатого в междоузлиях. В результате противодействия этих тенденций устанавливается равновесный объем металла при неко-

торой величине междоузельной электронной плотности [18]. Развитая модель успешно объяснила наблюдаемые закономерности в различиях величин модуля всестороннего сжатия металлов, которые хорошо согласуются со значениями модуля всестороннего сжатия однородного электронного газа с плотностью, равной средней электронной плотности в междоузлиях металла [18].

Увеличение электронной плотности в междоузлиях при внесении примеси водорода нарушает существующий баланс между сжимающими и растягивающими тенденциями в металле. Для установления нового равновесного объема решетка расширяется в области воздействия атома водорода под действием увеличенного давления со стороны электронного газа в междоузлиях с более высокой средней электронной плотностью. Это объясняет появление избыточного объема, вносимого водородом, в рамках рассмотренной выше модели химической связи в металлах.

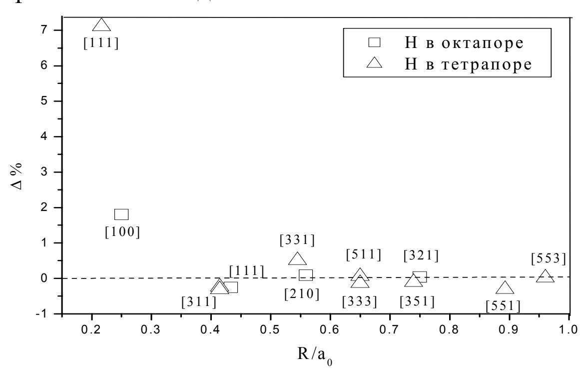


Рис. 3. *Смещение атомов алюминия вдоль кристаллографических направлений, где* $\Delta = ((\vec{R} - \vec{R}_0)/\vec{R}_0)\cdot 100\,\%$, *а* $\vec{R}_0, \vec{R}$ *– положение атомов Al относительно атома H до и после релаксации атомной структуры соответственно*

Интересно отметить, что согласно нашим расчетам абсолютная величина энергии растворения в тетраэдрическом междоузлии (–0,46 эВ) меньше, чем в октаэдрическом междоузлии (–0,53 эВ), в то же время величины объемов растворения в тетрапоре (4,81 Å^3) больше чем в октапоре (3,22 Å^3). Отмеченная особенность требует объяснения на атомном уровне, поскольку в континуальной среде, несомненно, существует однозначная связь – чем больше объем образования точечного дефекта, тем больше его энергия образования. Рассмотрим особенности релаксационных смещений атомов вокруг атома водорода, расположенного в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях. На рис. 3 представлены величины смещений атомов алюминия по кристаллографическим направлениям от атома водорода. Как видно из рисунка, смещения от атома водорода в тетраэдрическом междоузлии больше по величине и распространяются на большие расстояния, что объясняет происхождение большего избыточного объема, вносимого атомом водорода при занятии тетраэдрического междоузлия. С другой стороны, большие смещения атомов указывают и на более значительное уменьшение энергии системы в результате релаксации атомной структуры. Представленный анализ смещений атомов согласуется с результатами расчетов энергий релаксации атомной структуры после помещения атома водорода в междоузлия (разницы энергии сверхъячейки при расположении атомов алюминия в узлах идеальной решетки с атомом водорода в междоузлии и энергии той же сверхъячейки с равновесными положениями атомов) [18]. Без учета энергии релаксации разница энергий водорода в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях положительна, а в результате атомной релаксации эта разница меняет знак. Таким образом, однозначная связь между энергией и объемом растворения водорода в металле отсутствует, и эти параметры определяются особенностями в перестройке атомной структуры, вызванной вносимым водородом.

4. Заключение

Расчеты из первых принципов энергии растворения показывают, что водород занимает тетраэдрическое междоузлие в ГЦК решетке алюминия и является термодинамически нестабильной примесью в кристалле. Обнаружена корреляция в величинах энергии и объема растворения H в Al. Установлено, что такие особенности обусловлены значительно бóльшими смещениями атомов металла при занятии водородом тетраэдрического междоузлия. Из анализа изменений самосогласованной электронной плотности, вносимых атомом водорода в алюминий, дана физическая интерпретация появления избыточного объема в металле в рамках модели химической связи в металлах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. В.Н. Агеева, И.Н. Бекмана и др. – М.: Наука, 1987. – 69 с.
2. Myers S.M., Baskes M.I. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids // Rev. Mod. Phys. – 1992. – V. 64. – № 2. – P. 559–617.
3. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород. – М.: Энергоатомиздат, 2004. – 270 с.
4. Wolverton C., Ozolins V., Asta M. Hydrogen in aluminum: Fist-principles calculation of structure and thermodynamics // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – № 23. – P. 144109-1-14410916.
5. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136. – № 3B. – P. B864–B871.
6. Phillips J.C., Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential // Phys. Rev. – 1958. – V. 112. – № 3. – P. 685–695.
7. http://www.abinit.org
8. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – № 4A. – P. A1133–A1138.
9. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – № 23. – P. 13244–13249.

10. Kleinman L., Bylander D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials // Phys. Rev. Lett. – 1982. – V. 48. – № 20. – P. 1425–1428.
11. Hamann D.R. Generalized norm-conserving pseudopotentials // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – № 5. – P. 2980–2987.
12. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. – № 12. – P. 5188–5192.
13. Lu G., Orlikowski D. e. a. Energetics of hydrogen impurities in aluminum and their effect on mechanical properties // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – № 6. – P. 064102-1-064102-7.
14. Хирт Дж., Лоте Й. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. – 599 с.
15. Ichimura M., Katsuta H., Sasajima Y., Imabayashi J. Hydrogen and deuterium solubility in aluminum with voids // Phys. Chem. Solids. – 1988. – V. 49. – № 10. – P. 1259–1267.
16. Yong G.A., Scully J.R. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in High Purity, Polycrystalline Al // Acta Mater. – 1998. – V. 46. – № 18. – P. 6337–6349.
17. Ruda M., Farkas D., Abriata J. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – № 14. – P. 9765–9774.
18. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча и др. – М.: Мир, 1987. – 259 с.

УДК 539.238